



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 368 215 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89120523.9

22 Anmeldetag: 06.11.89

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C08K 5/21, C08L 33/06,  
C08L 61/32, C09D 133/06,  
C09D 161/32, //(C08L33/06,  
61:32),(C08L61/32,33:06)

30 Priorität: 09.11.88 DE 3837965

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.05.90 Patentblatt 90/20

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Eisele, Wolfgang, Dr.  
Niedererdstrasse 103  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Etling, Hans, Dr.  
Pommernstrasse 12  
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)  
Erfinder: Pfalzgraf, Walter  
Karl-Marx-Strasse 37  
D-6704 Mutterstadt(DE)  
Erfinder: Pitteroff, Walter, Dr.  
In den Hahndornen 10  
D-6719 Bobenheim(DE)  
Erfinder: Wittmann, Otto  
Mex-Beckmann-Strasse 13 b  
D-6710 Frankenthal(DE)

54 Hitzehärtbare, wässrige Kunstharz-Mischungen zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft hitzehärtbare, wässrige Kunstharz-Mischungen zur Beschichtung von Holzwerkstoffen auf Basis von veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und wässrigen Kunstharz-Dispersionen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Mischungen und die Verwendung zur Beschichtung von Holzwerkstoffen.

EP 0 368 215 A1

verwendende Melamin-Formaldehyd-Harzkomponente in einem besonders hohen Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : über 4 hergestellt wird.

Zu den Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes auszuführen:

Als Aufbaukomponente (A) werden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 4,5 bis 5,8, bevorzugt 1 : 5 bis 5,5. Sie sind mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanolen wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol verethert. Bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

Die Herstellung der Aufbaukomponente (A) ist allgemein bekannt. Zunächst wird 1 Mol Melamin mit 6 bis 12 Mol Formaldehyd bei pH-Werten von 7 bis 9 und bei Temperaturen von 40 bis 80 °C kondensiert, mit 20 bis 30 Mol Methanol versetzt und bei pH-Werten von 1 bis 5 und Temperaturen von 40 bis 80 °C verethert. Die Kondensationsbedingungen richten sich nach der für das Harz gewünschten Wasserverdünnbarkeit, die mindestens 1 : 6 beträgt. Nach der Kondensation werden die Melamin-Harze durch Destillation von überschüssigem Methanol und Formaldehyd befreit. Eventuell vorhandener restlicher Formaldehyd wird bei Zusatz von Harnstoff (c) bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 90 °C, bevorzugt 60 bis 70 °C umgesetzt.

Die Aufbaukomponente (A) wird in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% verwendet. Sie liegt als 60 bis 90 gew.-%ige wäßrige Lösung vor.

Als Aufbaukomponente (B) werden Copolymerisat-Dispersionen verwendet, deren Copolymerisate Carboxyl-, Hydroxy-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol-, N-Alkoxyethyl-, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthalten. Die obengenannten funktionellen Gruppen im Copolymerisat werden auf übliche Weise durch Einpolymerisieren entsprechender Monomere die diese funktionellen Gruppen tragen, erhalten.

Die Copolymerisate enthalten die obengenannten funktionellen Gruppen im allgemeinen in solchen Mengen, daß sie 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,3 bis 15, bezogen auf das Copolymerisat, dieser Monomeren mit funktionellen Gruppen einpolymerisiert enthalten.

Als Comonomere der Monomeren mit den obengenannten funktionellen Gruppen eignen sich die üblichen, damit copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylester, z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat und Laurylmethacrylat; Vinylester von C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat und Vinylpropionat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylester der Maleinsäure und Fumarsäure, Vinylaromaten wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol; Acrylnitril, Methacrylnitril, in geringen Mengen von bis zu 5 Gew.-% des Copolymeren Acrylamid, Methacrylamid sowie Vinylether mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid; mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Butadien und Isopren sowie Gemische der obengenannten Monomeren, soweit sie miteinander copolymerisierbar sind. Bevorzugte Comonomere sind Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol und Butadien.

Die Aufbaukomponente (B) wird in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% verwendet. Sie liegt als 40 bis 60 gew.-%ige wäßrige Dispersion vor.

Als Komponente (C) wird Harnstoff in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% verwendet. Er kann in fester Form oder als wäßrige Lösung verwendet werden.

Zur Herstellung der Kunstharz-Mischung werden die Komponenten (A) und (C) unter Rühren bei Raumtemperatur bis 90 °C gemischt, auf Raumtemperatur abkühlen lassen, mit der Komponente (B) gemischt und durch Zugabe von anorganischen oder organischen Basen auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt.

Es können aber auch alle drei Komponenten (A), (B) und (C) unter Rühren bei Raumtemperatur bis 90 °C gemischt und auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt werden.

Die erhaltenen wäßrigen Kunstharz-Mischungen weisen einen Feststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% auf. Sie sind unbegrenzt wasserverdünnbar. Der Kunstharzmischung können noch bis zu 5 Gew.-% weiterer Modifizierungs- und Hilfsmittel wie Härter, weitere Vernetzer oder Lösemittel zugesetzt werden.

Bei der Verwendung der Kunstharz-Mischung zur Herstellung von Finish-Folien werden in an sich bekannter Weise saugfähige Papiere mit einer erfindungsgemäßen Kunstharz-Mischung getränkt, im Heißluftstrom bei Temperaturen von 140 bis 200 °C getrocknet und gehärtet. Diese Folien werden anschließend mit konventionellen Lacken vom Typ SH oder DU lackiert. Die fertigen Folien werden bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 180 °C und Drücken von 2 bis 15 N/cm<sup>2</sup> auf Holzwerkstoffe wie Spanplattenträger aufgeleimt. Die Formaldehydemission der Oberfläche liegt nach der "Gasanalysen-Methode" unter 0,5 mg/m<sup>2</sup> x Std.. Die Oberflächen sind klar und hochglänzend und zeigen eine niedrige Wasseraufnahme bei guten mechanischen Eigenschaftswerten.

Formaldehyd-Harz) und wurden mit einem Klebstoff auf Polyvinylacetat-Basis (Weißleim) auf eine handelsübliche Holzspanplatte der Emissionsklasse E1 aufgeleimt. An den so beschichteten Werkstoffen wurde die Formaldehydabgabe (DIN 52 368 Gasanalyse) ermittelt. An den Kunststoff-Furnieren wurde ferner die Wasseraufnahme nach einer Stunde Wasserlagerung bei 20 °C bestimmt.

5

#### Beispiel 4

#### 10 Vergleichsbeispiel

Aus 50 g eines im Handel erhältlichen Harnstoff-Formaldehyd-Harzes mit einem Molverhältnis U : F von 1 : 1,6 und 45 g der Copolymerisat-Dispersion (B) wurde eine Imprägnierflotte gemischt, der noch 0,8 g eines Härtungskatalysators (Ammoniumchlorid) zugesetzt wurden. Mit dieser Imprägnierflotte wurden Dekor-  
 15 korpapiere mit einem Gewicht von 80 g/m<sup>2</sup> so getränkt, daß ein Festtharzauftrag von ca. 50 Gew.-% entstand. Nach dem Lackieren mit dem im Beispiel 3 aufgeführten säurehärtenden Strukturlack (SH) wurde dieses Kunststoff-Furnier mit Weißleim auf eine Spanplatte der Emissionsklasse E1 aufgeleimt. Gemessen wurde ebenfalls die Wasseraufnahme und die Formaldehydabgabe.

20

Ergebnisse:		
	Formaldehydabgabe nach DIN 52 368	Wasseraufnahme nach 1 h Wasserlagerung 20 °C
Harzmischung 1 Beispiel 1	0,21 mg FA/m <sup>2</sup> .h	8%
Harzmischung 2 Beispiel 2	0,45 mg FA/m <sup>2</sup> .h	9%
Vergleichsbeispiel Beispiel 4	9 mg FA/m <sup>2</sup> .h	12%

25

30 Die erfindungsgemäßen Kunstharzmischungen gemäß Beispiel 1 und 2 waren lagerstabil und konnten auch nach 8 Wochen ohne Beeinträchtigung des Penetrationsvermögens zu Oberflächenbeschichtungsmaterial verarbeitet werden, das eine vernachlässigbare Formaldehydabgabe aufweist und dennoch sehr wasserbeständig ist.

35

#### Ansprüche

1. Hitzehärtbare, wäßrige Kunstharz-Mischung zur Beschichtung von Holzwerkstoffen, enthaltend  
 (A) 5 bis 50 Gew.-% eines veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit einem Molver-  
 40 hältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 4,5 bis 5,8.

(B) 5 bis 60 Gew.-% eines in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegenden und durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Copolymerisates aus überwiegenden Anteilen von Acrylsäure-und/oder Methacrylsäure-alkylestern, untergeordneten Anteilen von Comonomeren mit den zur Vernetzung befähigten Gruppen und sonstigen Comonomeren, und

45 (C) 10 bis 50 Gew.-% Harnstoff,

wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (A), (B) und (C) auf 100 Gew.-% ergänzen und sich auf den Feststoffgehalt der wäßrigen Kunstharz-Mischung beziehen.

2. Kunstharz-Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanolen verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt als Komponente (A).

50 3. Kunstharz-Mischung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein mit Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt als Komponente (A).

4. Kunstharz-Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 5 bis 5,5 als Komponente (A).

55 5. Kunstharz-Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend Copolymerisat-Dispersionen, deren Copolymerisate Carboxyl-, Hydroxyl-, Amid-, Glycidyl-, Carbonyl-, N-Methylol-, N-Alkoxy-methyl-, Amino- und/oder Hydrazogruppen enthalten, als Komponente (B).

6. Kunstharz-Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 12 0523

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL5)
A	EP-A-0 002 044 (BASF) * Patentansprüche; Seite 7, Zeilen 7-22 *	1	C 08 K 5/21 C 08 L 33/06 C 08 L 61/32 C 09 D 133/06 C 09 D 161/32 //
A, D	DE-A-2 635 732 (CASSELLA FARBWERKE) * Patentansprüche *	1	(C 08 L 33/06 C 08 L 61:32 ) (C 08 L 61/32 C 08 L 33:06 )
A	EP-A-0 106 979 (AMERICAN CYANAMID CO.) * Patentansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL5)
			C 08 K C 08 L C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-02-1990	Prüfer HOFFMANN K.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (1/0403)